



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 628 541 A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 94108216.6

⑮ Int. Cl. 5: C07C 267/00, C07C 275/40,
C07C 271/20

⑯ Anmeldetag: 28.05.94

⑭ Priorität: 08.06.93 DE 4318979

⑯ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)

⑮ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.12.94 Patentblatt 94/50

⑰ Erfinder: Pohl, Siegmund
Jahnstrasse 33
D-67069 Ludwigshafen (DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT

⑰ Erfinder: Lehrich, Friedhelm, Dr.
Stoltingstrasse 10

D-49448 Lemgoerde (DE)

Erfinder: Genz, Manfred, Dr.

Eidechsenrain 2

D-49401 Damme (DE)

Erfinder: Bruchmann, Bernd, Dr.

Giselherstrasse 79

D-67069 Ludwigshafen (DE)

Erfinder: Tesch, Helmut, Dr.

Im Schlittweg 9

D-67127 Roedersheim-Gronau (DE)

Erfinder: Minges, Roland, Dr.

Auf der Setz 23

D-67269 Gruenstadt (DE)

Erfinder: Streu, Joachim, Dr.

Udldinger Strasse 8

D-85221 Dachau (DE)

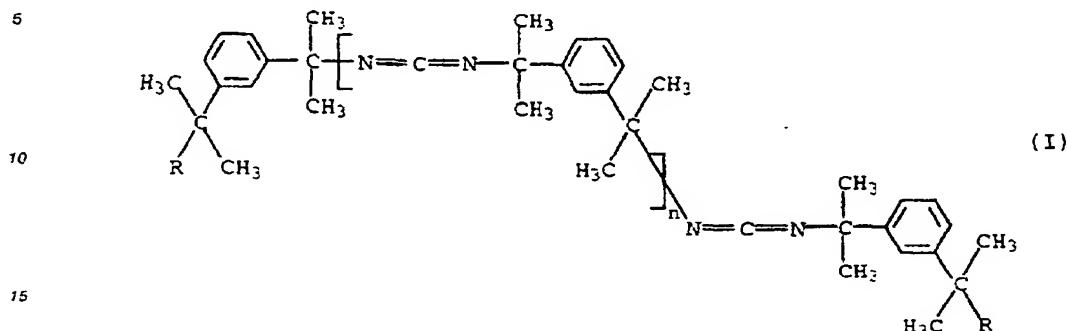
⑯ Carbodiimide und/oder oligomere Polycarbodiimide auf Basis von
1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanatoethyl)-benzol, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Verwendung als Hydrolysestabilisator.

⑯ Gegenstände der Erfindung sind neue Carbodiimide und/oder oligomere Polycarbodiimide mit endständigen Isocyanat-, Urethan- und/oder Harnstoffgruppen, erhältlich z.B. durch Kondensation unter Kohlendioxidabspaltung von 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanatoethyl)-benzol und danach gegebenenfalls teilweiser oder vollständiger Umsetzung der freien Isocyanatgruppen der erhaltenen (Poly)carbodiimide mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Aminen, Alkoholen und/oder Alkoxypropoxyalkylenalkoholen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Stabilisator gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen enthaltenden Polyadditions- und Polykondensationsprodukten.

EP 0 628 541 A1

BEST AVAILABLE COPY

Gegenstände der Erfindung sind neue Carbodiimide oder oligomere Polycarbodiimide mit endständigen Isocyanat-, Harnstoff- und/oder Urethangruppen der Formel (I)



in der R gleich oder verschieden und ausgewählt ist aus der Gruppe der -NCO-, -NHCONHR¹-, -NHCONR¹R²- und -NHCOOR³-Reste und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Stabilisator gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen enthaltenden Polyadditions- und Polykondensationsprodukten, vorzugsweise von Polyurethanen.

Organische Carbodiimide sind bekannt. Ihre Chemie wird z.B. beschrieben in Chemical Reviews, Vol. 53 (1953), Seiten 145 bis 166 und Angewandte Chemie 74 (1962), Seiten 801 bis 806.

25 Monocarbodiimide und oligomere Polycarbodiimide können beispielsweise hergestellt werden durch Einwirkung von basischen Katalysatoren auf sterisch gehinderte Mono- oder Polyisocyanate unter Kohlendioxidabspaltung. Als basische Katalysatoren geeignet sind z.B. gemäß GB-A-1 083 410 heterocyclische, Phosphor gebunden enthaltende Verbindungen und nach Angaben der DE-B-1 130 594 (GB-A-851 936) Phospholene und Phospholidine sowie deren Oxide und Sulfide.

30 Beschrieben werden ferner Polycarbodiimide mit endständigen Urethangruppen z.B. in der US-A-2 941 983 und DE-B-22 48 751 (US-A-4 076 945). Die Produkte können beispielsweise hergestellt werden durch Carbodiimidisierung von Diisocyanaten mit sterisch gehinderten Isocyanatgruppen und anschließende partielle oder vollständige Urethanisierung der endständigen NCO-Gruppen mit Alkoholen. Bei Verwendung von aromatischen Diisocyanaten mit Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität können die Isocyanatgruppen mit höherer Reaktivität zunächst mit Alkohol partiell oder vollständig in die entsprechenden Urethangruppen übergeführt und danach die verbliebenen Isocyanatgruppen unter Kohlendioxidabspaltung zu Carbodiimidgruppen umgesetzt werden. Oligomere Polycarbodiimide mit einem mittleren Kondensationsgrad von 2 bis 30, die erhältlich sind durch Oligokondensation von 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan oder eines 3,3',5,5'-Tetra-C₁- bis -C₄-alkyl-4,4'-diisocyanato-diphenylmethans oder von Mischungen dieser gegebenenfalls alkylsubstituierten Diisocyanato-diphenylmethane mit weiteren zwei- oder mehrfunktionellen aromatischen Isocyanaten und gewünschtenfalls vollständige oder teilweise Umsetzung der noch freien Isocyanatgruppen der erhaltenen oligomeren Polycarbodiimide mit einem aliphatischen, araliphatischen oder cycloaliphatischen Alkohol oder Amin werden in der DE-A-41 26 359 beschrieben.

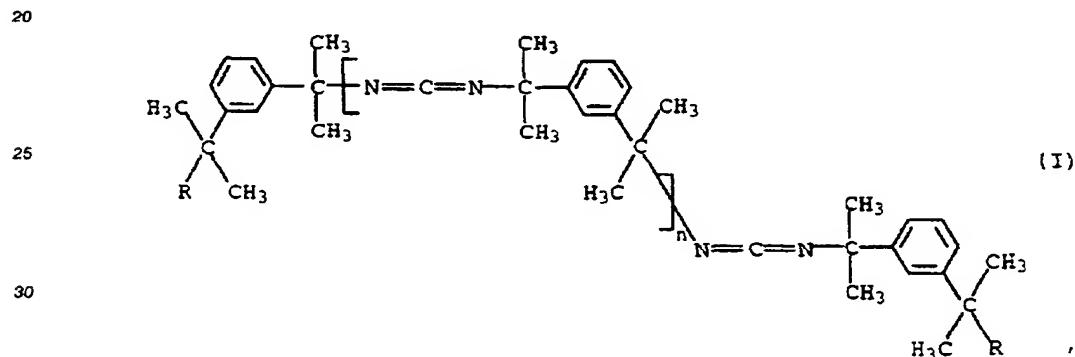
45 Die Carbodiimide finden vorzugsweise Verwendung als Stabilisatoren gegen die hydrolytische Spaltung von Kunststoffen auf Polyesterbasis. Nach Angaben der DE-A-1 494 009 (US-A-3 193 523) eignen sich hierfür insbesondere aromatische und/oder cycloaliphatische Monocarbodiimide, die in 2- und 2'-Stellung substituiert sind, wie z.B. 2,2',6',6'-Tetraisopropyl-diphenylcarbodiimid. Polycarbodiimide mit einem Molekulargewicht von über 500 und einem Gehalt von mehr als 3 Carbodiimidgruppen werden als Stabilisatoren gegen Einflüsse von Wärme und Feuchtigkeit in estergruppenhaltigen Kunststoffen in der DE-B-1 285 747 (US-A-3 193 522) beschrieben. Obgleich durch den Zusatz dieser (Poly)carbodiimide als Stabilisatoren eine weitgehende Stabilität Estergruppen haltiger Kunststoffe gegen feuchte Wärme, Wasser und Wasserdampf erzielt werden kann, weisen die Produkte auch Nachteile auf. Nachteilig an den technisch vorzugsweise verwendeten tetra-alkylsubstituierten Monocarbodiimiden, wie z.B. 2,2',6,6'-Tetraisopropyl-diphenylcarbodiimid, ist ihr relativ hoher Dampfdruck und bedingt durch das niedrige Molekulargewicht ihre Neigung zur 50 Migration aus den Polyadditionsprodukten, z.B. thermoplastischen Polyurethanen (TPU), oder Polykondensationsprodukten, z.B. Polyterephthalaten. Zur Beseitigung dieser Mangels finden nach Angaben der EP-A-0 460 481 (CA-A-2 043 820) substituierte Monocarbodiimide oder oligomere, substituierte Polycarbodiimide mit endständigen Isocyanatgruppen Verwendung, die hergestellt werden aus substituierten Diisocyanaten

und die praktisch weder in der Hitze, z.B. unter den üblichen Verarbeitungsbedingungen, noch bei Raumtemperatur giftige, flüchtige aus den eingesetzten Carbodiimiden stammende Substanzen abspalten. Polycarbodiimide dieser Art besitzen höhere Schmelzpunkte oder sind unschmelzbar und können nur mit einem beträchtlichen apparativen und zeitlichen Aufwand in die Polyurethane und/oder ihre Ausgangsstoffe 5 eingebracht werden. Die Verteilung der Polycarbodiimide in den Estergruppen enthaltenden Kunststoffen ist daher vielfach unzureichend homogen, so daß die Stabilisatorwirksamkeit nicht den Erwartungen entspricht. Durch die Überführung eines Teils der endständigen Isocyanat- in Urethangruppen, z.B. gemäß DE-A-22 48 751 oder US-A-2 941 983, können leichter schmelzende Polycarbodiimidderivate erhalten werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, die vorgenannten Nachteile ganz oder zumindest teilweise zu beseitigen und Hydrolyseschutzmittel zur Verfügung zu stellen, die homogen in den Estergruppen enthaltenden Kunststoffen, vorzugsweise Polyurethanen und insbesondere TPU, löslich sind, ohne daß es hierzu zusätzlicher Homogenisierungsschritte bedarf. Die Hydrolyseschutzmittel sollten insbesondere ein toxikologisch verbessertes Verhalten aufweisen.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch die Verwendung von 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol zur Herstellung von Carbodiimiden und/oder oligomeren Polycarbodiimiden mit endständigen Isocyanat-, Harnstoff- und/oder Urethangruppen.

Gegenstand der Erfindung sind somit Carbodiimide und/oder oligomere Polycarbodiimide der Formel (I)



35 in der

R gleich oder verschieden und ausgewählt ist aus der Gruppe der -NCO-, -NHCONHR¹-, -NHCONR¹R²- und -NHOOR³-Reste, wobei R¹ und R² gleich oder verschieden sind und einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest bedeuten und

40 R³ gleich R¹ oder ein Alkoxy-polyoxyalkylenrest ist und
n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist.

Gegenstände der Erfindung sind ferner Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen, neuen Carbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide der Formeln (I) und (II) gemäß den Ansprüchen 6 oder 7 und die Verwendung der Carbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide der Formeln (I) und (II) als Stabilisatoren gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen gebunden enthaltenden Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte gemäß Anspruch 9.

Die erfindungsgemäßen Carbodiimide und oligomeren Polycarbodiimide besitzen an eine Methylenegruppe gebundene, sterisch gehinderte Isocyanat-, Harnstoff- und/oder Urethangruppen, zeigen eine mit den technisch genutzten aromatischen Carbodiimiden und aromatischen Polycarbodiimiden zumindest vergleichbare hohe Hydrolyseschutzwirkung bei erhöhter Lichtbeständigkeit und können unter Beachtung der Arbeitsschutzzvorschriften problemlos ohne zusätzliche Homogenisierungsschritte wirtschaftlich dosiert und in die Estergruppen enthaltenden Polykondensations- und Polyadditionsprodukte eingebracht werden. Vorteilhaft ist ferner die große Anzahl an wirksamen Carbodiimidgruppen, bezogen auf das Molekulargewicht der (Poly)carbodiimide, ihr geringer Dampfdruck und das vernachlässigbare Migrations- und Ausblühverhalten. Die (Poly)carbodiimide sind mit den Estergruppen enthaltenden Polyadditions- und Polykondensationsprodukten, insbesondere mit Polyesterurethankautschuken, gut verträglich und aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunktes auch problemlos mit diesen Materialien in der Schmelze homogen mischbar.

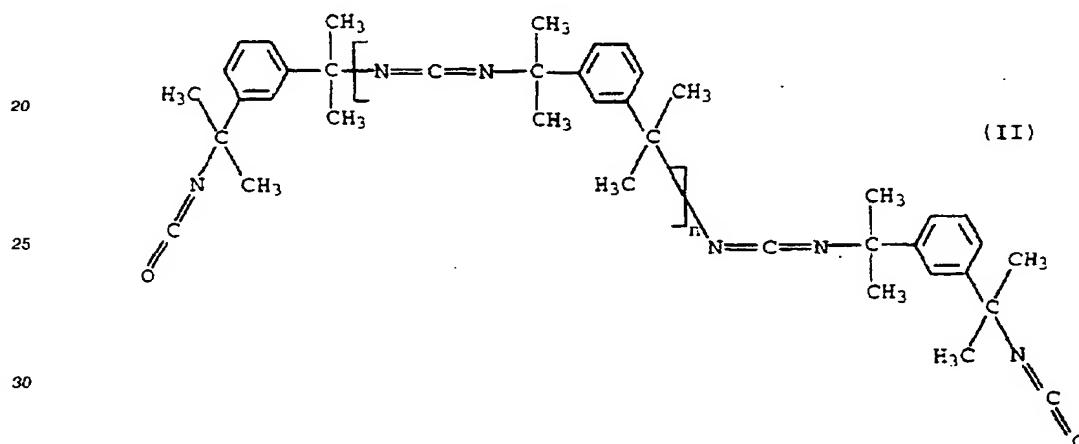
Aus den erfindungsgemäßen Carbodiimiden und oligomeren Polycarbodiimiden entstehen bei der Reaktion mit Carbonsäuren und/oder carboxylgruppenhaltigen Verbindungen araliphatische Isocyanate mit

einer im Vergleich zu aromatischen Isocyanaten geringen Reaktivität. Die gebildeten araliphatischen Isocyanate beeinflussen daher die Kennzahl der Polyadditionsreaktion bei der Urethanbildung praktisch nicht. Folglich sind die Molekulargewichte der gebildeten Polyurethane und damit verbunden ihre mechanischen Eigenschaften konstant und sehr gut reproduzierbar. Vorteilhaft ist ferner, daß die aus den Isocyanaten entstehenden Abbauprodukte keine aromatischen Amingruppen gebunden haben und daher toxikologisch als relativ unproblematisch anzusehen sind.

Neben den monomeren Carbodiimiden finden als oligomere Polycarbodiimide vorteilhafterweise solche mit einem mittleren Kondensationsgrad (Zahlenmittelwert) von 2 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 5 oder Mischungen davon oder Mischungen aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden Verwendung, da diese sich in der Regel besonders gut in die zu stabilisierenden Estergruppen enthaltenden Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte einbringen lassen. Höherkondensierte Polycarbodiimide sind in der Regel feste, hochschmelzende Verbindungen, die mit der Kunststoffmatrix unzureichend verträglich und daher schwieriger mit den Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten homogen mischbar sind.

Die erfindungsgemäßen Carbodiimide und oligomeren Polycarbodiimide der Formel (II)

75



35 besitzen noch reaktive Isocyanatgruppen und können daher mit Verbindungen mit NCO-reaktiven Wasserstoffatomen reagieren und auf diese Weise in den Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten chemisch gebunden werden. Zur Verbesserung der Lagerbeständigkeit der (Poly)carbodiimide können die endständigen Isocyanatgruppen beispielsweise mit C-H- oder N-H-reaktiven Verbindungen, wie z.B. Malonester, Acetylaceton, Acetessigester, Phthalimid, Caprolactam oder Benzolsulfonamid ganz oder teilweise 40 verkappt oder durch Umsetzung mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Aminen, Alkoholen oder Polyoxyalkylenalkoholen teilweise oder vollständig abgesättigt und dadurch ihre physikalischen Eigenschaften, z.B. ihre Löslichkeit oder Verträglichkeit, gezielt modifiziert werden.

Zur Absättigung der Isocyanatgruppen der (Poly)carbodiimide können, wie bereits ausgeführt wurde, Amine, Alkohole und Polyoxyalkylenalkohole, verwendet werden. Geeignete Amine, z.B. primäre oder 45 vorzugsweise sekundäre Amine, besitzen vorteilhafterweise 1 bis 12 C-Atome, vorzugsweise 2 bis 8 C-Atome. Beispielhaft genannt seien Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Octyl-, Decyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Methylbutyl-, Ethylbutyl- und Ethylhexylamin sowie Cyclohexyl- und Benzylamin. Zur Absättigung der Isocyanatgruppen finden jedoch vorzugsweise Alkohole, z.B. primäre oder sekundäre Alkohole mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 8 C-Atomen und insbesondere Alkoxypolyoxyalkylenalkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, in der Alkoxygruppe und einem Molekulargewicht von 76 bis 2000, vorzugsweise 400 bis 1000 (Zahlenmittel) Verwendung. Als primäre oder 50 sekundäre Alkohole seien beispielhaft genannt: Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sekundär-Butanol, n-Pentanol, technische Pentanolmischungen, n-Hexanol, technische Hexanolgemische, 2-Ethylhexanol, Octanol, 2-Ethyloctanol, Decanol und Dodecanol sowie Cyclohexanol und Benzylalkohol. Als 55 Alkoxypolyoxyalkylenalkohole haben sich beispielsweise Polyoxybutylen-, Polyoxypropylen-, Polyoxypropylen-polyoxyethylen- und vorzugsweise Polyoxyethylenalkohole bewährt, die als endständige Alkoxygruppe, beispielsweise eine Methoxy-, Ethoxy-, n- oder iso-Propoxy- oder n-Butoxygruppe gebunden haben können. Je nach Art der verwendeter Polyoxyalkylenreste können die (Poly)carbodiimide hydrophil, wasserlöslich,

bis hydrophob, fettlöslich, eingestellt werden.

Zur Herstellung der erfundungsgemäßen Carbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide kann das 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol bei erhöhten Temperaturen, z.B. bei Temperaturen von 50 bis 200 °C, vorzugsweise von 150 bis 185 °C, zweckmäßigerweise in Gegenwart von Katalysatoren unter 5 Kohlendioxidabspaltung kondensiert werden. Hierfür geeignete Verfahren werden beispielsweise beschrieben in der GB-A-1 083 410, der DE-B-1 130 594 (GB-A-851 936) und der DE-A-11 56 401 (US-A-3 502 722). Als Katalysatoren vorzüglich bewährt haben sich z.B. Phosphorverbindungen, die vorzugsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Phospholene, Phospholenoide, Phospholidine und Phospholinoxide. Wenn die Reaktionsmischung den gewünschten Gehalt an NCO-Gruppen, entsprechend einem Kondensationsgrad n bis 10 besitzt, wird die Polycarbodiimidbildung üblicherweise beendet. Hierzu können die Katalysatoren unter verminderter Druck abdestilliert oder durch Zusatz eines Desaktivators, wie z.B. Phosphortrichlorid, desaktiviert werden. Die Polycarbodiimidherstellung kann ferner in Abwesenheit oder 10 Gegenwart von unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmitteln durchgeführt werden.

Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen wie z.B. der Reaktionstemperatur, der Katalysatorart 15 und der Katalysatormenge sowie der Reaktionszeit kann der Fachmann in der üblichen Weise den Kondensationsgrad einstellen. Der Verlauf der Reaktion kann am einfachsten durch Bestimmung des NCO-Gehaltes verfolgt werden. Auch andere Parameter wie z.B. Viskositätsanstieg, Farbvertiefung oder CO₂-Entwicklung kann man für den Ablauf und die Steuerung der Reaktion heranziehen.

Nach beendeter Kondensation können, wie bereits ausgeführt wurde, die freien endständigen Isocyanatgruppen des Carbodiimids und/oder der oligomeren Polycarbodiimide mit C-H- oder N-H-reaktiven 20 Wasserstoffverbindungen blockiert oder mit aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder araliphatischen Aminen, derartigen Alkoholen und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkoholen vollständig oder teilweise abgesättigt werden. Nach einer vorteilhaften Ausführungsform werden zur vollständigen Absättigung der Isocyanatgruppen die aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Amine, Alkohole und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkohole vorzugsweise in einem geringen Überschuß von -OH-, -NH- und/oder -NH₂-Gruppen zu 25 NCO-Gruppen der (Poly)carbodiimide enthaltenden Reaktionsmischung hinzugefügt, dort ausreagieren gelassen und danach gegebenenfalls die nicht umgesetzte Menge, bevorzugt unter verminderter Druck abdestilliert.

Nach einer anderen, vorzugsweise angewandten Verfahrensvariante können die erfundungsgemäßen (Poly)carbodiimide mit teilweise oder vollständig abgesättigten Isocyanatgruppen in der Weise hergestellt 30 werden, daß man zunächst bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 23 Gew.-% der Isocyanatgruppen des 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzols mit mindestens einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Amin, Alkohol und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkohol umsetzt und danach die freien Isocyanatgruppen in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidabspaltung ganz oder teilweise zu Carbodiimiden und/oder oligomeren Polycarbodiimiden kondensiert.

35 Die erfundungsgemäßen Monocarbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide eignen sich hervorragend als Akzeptor für Carboxylverbindungen und finden daher vorzugsweise Verwendung als Stabilisatoren gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen gebunden enthaltende Polykondensationsprodukte z.B. Polyester, Polyetherester, Polyesteramide und Polycaprolactone, und Polyadditionsprodukte, z.B. Polyurethane, Polyharnstoffe und PolyurethanPolyharnstoff-Elastomere. Aufgrund der guten Löslichkeit, insbesondere der Monocarbodiimide, in den Aufbaukomponenten zur Herstellung von Polyurethanen und der guten Verträglichkeit, insbesondere der oligomeren Polycarbodiimide, mit den gebildeten Polyurethanen sowie der Reaktivität der NCO-Gruppen enthaltenden (Poly)carbodiimide mit Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen eignen sich die erfundungsgemäßen (Poly)carbodiimide insbesondere als Stabilisatoren gegen den hydrolytischen Abbau von Polyurethanen, vorzugsweise kompakten oder zelligen Polyurethan-Elastomeren und insbesondere TPU.

40 Die Konzentration der erfundungsgemäßen Monocarbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide in den zu stabilisierenden Estergruppen enthaltenden Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte beträgt im allgemeinen 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%. In Einzelfällen kann, je nach der Beanspruchung des Kunststoffs durch Hydrolyse, die Konzentration auch höher sein.

45 Die erfundungsgemäß verwendbaren Monocarbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide können nach verschiedenen Methoden in die zu stabilisierende Estergruppen enthaltende Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte eingebracht werden. Beispielsweise können die erfundungsgemäßen (Poly)carbodiimide mit einer der Aufbaukomponenten zur Herstellung der Polyadditionsprodukte, z.B. den Polyisocyanaten oder/und Polyhydroxylverbindungen zur Herstellung von Polyurethanen gemischt werden. 50 oder die (Poly)carbodiimide können der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyurethane zudosiert werden. Nach einer anderen Verfahrensweise können die erfundungsgemäßen (Poly)carbodiimide der Schmelze der ausreagierten Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte einverlebt werden. Es ist jedoch auch möglich Granulate der Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte mit den erfundungs-

mäßen (Poly)carbodiimiden zu beschichten und diese bei einer nachfolgenden Herstellung von Formköpfen durch Schmelzextrusion in die Kunststoffmassen einzubringen. Zur Herstellung von Polyurethan-Gießelastomeren und TPU auf Polyester-polyolbasis werden nach einer bevorzugten Ausführungsform zunächst die carboxylgruppenhaltigen Polyester-polyole zur Reduzierung der Säuregehalte mit den erfundungsgemäßen (Poly)carbodiimiden behandelt und danach diese, gegebenenfalls unter Zugabe von weiteren Mengen an (Poly)carbodiimiden, mit Polyisocyanaten, gegebenenfalls in Gegenwart zusätzlicher Hilfsmittel und Additive, zur Reaktion gebracht.

Neben der Wirksamkeit als Stabilisator gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen enthalten die Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte oder zur Entsäuerung von Polyesterolen, welche zur Herstellung von polyesterhaltigen Kunststoffen, insbesondere Polyurethanskautschen, verwendet werden können, eignen sich die Monocarbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide z.B. auch zum Abbruch von Veresterungsreaktionen bei der Herstellung von Polyester, wenn der gewünschte Polykondensationsgrad erreicht ist.

15 Beispiele

Beispiel 1

750 Gew.-Teile (3,1 mol) 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanatoethyl)-benzol mit einem NCO-Gehalt von 34,4 Gew.-% wurden in Gegenwart von 1,5 Gew.-Teilen 1-Methyl-2-phospholen-1-oxid lösungsmittelfrei auf 180 °C erhitzt und bei dieser Temperatur unter mäßiger Kohlendioxidentwicklung kondensiert. Nach Erreichen eines NCO-Gehalts der Reaktionsmischung von 5,2 Gew.-%, hierzu war eine Reaktionszeit von ungefähr 22 Stunden erforderlich, wurde der zugesetzte Katalysator und Reste von nicht umgesetztem 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzols bei einer Temperatur von 190 °C und unter einem Druck von 0,2 mbar abdestilliert.

Man erhielt 549 Gew. -Teile einer Mischung aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden mit einem NCO-Gehalt von 4,5 Gew.-%, einem Gehalt an -N=C=N-Gruppen von 141 mg/g, einem Schmelzpunkt < 30 °C und einer Jodfarbzahl von 4,0, gemessen nach DIN 6162.

Die Struktur der Isocyanatgruppen aufweisenden Mischung aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden wurde durch ¹H-NMR- und IR-Spektrum nachgewiesen.

Beispiel 2

750 Gew.-Teile (3,1 mol) 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanatoethyl)-benzol mit einem NCO-Gehalt von 34,4 Gew.-% wurden in Gegenwart von 1,5 Gew.-Teilen 1-Methyl-2-phospholen-1-oxid lösungsmittelfrei auf 180 °C erhitzt und bei dieser Temperatur unter Kohlendioxidentwicklung kondensiert. Nach Erreichen eines NCO-Gehalts von 5 Gew.-%, hierzu war eine Reaktionszeit von ungefähr 23 Stunden erforderlich, wurden unter Röhren 495 Gew. -Teile eines Methoxypolyoxyethylenalkohols mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittelwert) von 520 g/mol hinzugefügt.

Bei Einhaltung der Reaktionstemperatur von 180 °C wurden die endständigen NCO-Gruppen in einem Zeitraum von 30 Minuten in Urethangruppen übergeführt.

Danach wurden das als Katalysator zugesetzte 1-Methyl-2-phospholen-1-oxid und Reste von nicht umgesetztem 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol bei einer Temperatur von 190 °C und unter einem Druck von 0,5 mbar abdestilliert.

Man erhielt 1049 Gew.-Teile einer NCO-Gruppen freien Mischung aus endständige Methoxypolyoxyethylen-Urethangruppen aufweisenden Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden, die einen Gehalt an -N=C=N-Gruppen von 76 mg/g, eine Viskosität, gemessen bei 25 °C nach Ubbelohde von 15620 mPa·s und eine Jodfarbzahl, gemessen verdünnt mit Monochlorbenzol im Volumenverhältnis von 1:5, von 3,8 besaß. Die Mischung war in Wasser wenig löslich.

Die Struktur der Urethangruppen aufweisenden Mischung aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden wurde durch ¹H-NMR- und IR-Spektrum nachgewiesen.

Beispiel 3

Man verfuhr analog den Angaben des Beispiels 2, kondensierte das 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol jedoch bis auf einen NCO-Gehalt von 9,3 Gew.-%.

Die NCO-Gruppen enthaltende Mischung aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden wurde danach durch Umsetzung mit 957 Gew.-Teilen eines Methoxypolyoxyethylenalkohols mit einem durchschnittlichen

Molekulargewicht von 520 (Zahlenmittelwert) analog den Angaben des Beispiels 2 urethanisiert und destilliert.

Man erhielt 1576 Gew.-Teile einer NCO-Gruppen freien Mischung aus endständige Methoxypolyoxyethylen-Urethangruppen aufweisenden Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden, die einen Gehalt an -N=C=N-Gruppen von 50 mg/g, eine Viskosität, gemessen bei 25 °C nach Ubbelohde von 1950 mPa·s und eine Jodfarbzahl, gemessen verdünnt mit Monochlorbenzol im Volumenverhältnis 1:5 von 2,4 besaß. Die Mischung war in Wasser von 23 °C sehr gut löslich.

Die Struktur der Urethangruppen aufweisenden Mischung aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden wurde durch ¹H-NMR- und IR-Spektrum nachgewiesen.

10

Beispiel 4

Man verfuhr analog den Angaben des Beispiels 2, kondensierte das 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanatoethyl)-benzol jedoch bis auf einen NCO-Gehalt von 7,9 Gew.-%.

15

Die NCO-Gruppen enthaltende Mischung aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden wurde danach zur teilweisen Umsetzung der NCO-Gruppen mit 183 Gew.-Teilen 2-Ethylhexanol-1 analog den Angaben des Beispiels 2 urethanisiert und destilliert.

20

Die erhaltene Mischung von 843 Gew.-Teilen aus endständige 2-Ethylhexyl-Urethangruppen aufweisenden Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden hatte noch einen NCO-Gehalt von 1,8 % und besaß einen Gehalt an -N=C=N-Gruppen von 94 mg/g, einen Schmelzpunkt < 30 °C und eine Jodfarbzahl, gemessen verdünnt mit Monochlorbenzol im Volumenverhältnis 1:5, von 1,5.

Die Struktur der Urethangruppen aufweisenden Mischung aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden wurde durch ¹H-NMR und IR-Spektrum nachgewiesen.

25

Herstellung von mit den erfindungsgemäßen Mischungen aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden stabilisierten thermoplastischen Polyurethanen

Aus einem thermoplastischen Polyurethan-Granulat, das durch Umsetzung von

440 g (1,76 mol) 4,4'-Diphenylurethan-diisocyanat,

1000 g (0,5 mol) 1,4-Butandiol-1,6-Hexandiol-Polyadipat und

113 g (1,26 mol) 1,4-Butandiol

30

hergestellt wurde und als Hydrolysestabilisator Carbodiimide und/oder oligomere Polycarbodiimide enthielt, wurden mit Hilfe des Spritzgußverfahrens Prüfkörper hergestellt.

An den Prüfkörpern wurde unmittelbar nach ihrer Herstellung und nach einer 21tägigen Lagerung bei 80 °C in Wasser die Zugfestigkeit nach DIN 53 504 und die Bruchdehnung nach DIN 53 504 gemessen.

35

Die verwendeten Carbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide, ihre Mengen und die gemessenen mechanischen Eigenschaften sind in der Tabelle zusammengefaßt.

40

45

50

55

Tabelle

Ver- gleichs- beispiel	Art	Carbodiimid und/oder oligomere Polycarbodiimide hergestellt	Zugfestigkeit nach		Bruchdehnung nach 21 Tagen [%]
			Menge [Gew.-%, bezogen auf TPU]	0 [MPa]	
I	-	-	-	51	2
II	aus 2,6-Diisopropyl-phenyl-iso- cyanat	0,65	59	37	620
III	aus Triisopropyl-phenyl-isocya- nat	0,65	54	40	610
Beispiel					
5	nach Beispiel 1	0,65	60	39	630
6	nach Beispiel 1	1,00	60	38	670
7	nach Beispiel 1	1,30	57	35	670
8	nach Beispiel 2	0,65	52	36	580
9	nach Beispiel 4	0,65	56	37	560
					530

Patentansprüche

1. Carbodiimide und/oder oligomere Polycarbodiimide der Formel (I)

gruppen unter Kohlendioxidabspaltung.

5. Carbodiimide und/oder oligomere Polycarbodiimide der Formel (II), erhältlich durch Kondensation unter Kohlendioxidabspaltung von 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol.
- 10 6. Verfahren zur Herstellung von Carbodiimiden und/oder oligomeren Polycarbodiimiden der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) 1,3-Bis-(1-methyl-isocyanato-ethyl)-benzol in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidabspaltung kondensiert, anschließend gegebenenfalls die freien endständigen Isocyanatgruppen der erhaltenen (Poly)carbodiimide teilweise oder vollständig mit mindestens einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Amin, Alkohol und/oder Alkoxyalkylenalkohol umsetzt und danach die Katalysatoren abtrennt oder desaktiviert oder
 - b) bis zu 50 % der Isocyanatgruppen des 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzols mit mindestens einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Amin, Alkohol und/oder Alkoxyalkylenalkohol umsetzt, anschließend die freien Isocyanatgruppen in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidabspaltung ganz oder teilweise kondensiert und danach die Katalysatoren abtrennt oder desaktiviert.
- 15 7. Verfahren zur Herstellung eines Carbodiimids und/oder von oligomeren Polycarbodiimiden der Formel (II), dadurch gekennzeichnet, daß man 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidabspaltung kondensiert und danach die Katalysatoren abtrennt oder desaktiviert.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator zur Kondensation mindestens eine Phosphorverbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Phospholene, Phospholenoide, Phospholidine und Phospholidinoide verwendet.
- 25 9. Verwendung von Carbodiimiden und/oder oligomeren Polycarbodiimiden der Formel (I) als Stabilisator gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen gebundenen Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten.
- 30 10. Verwendung von Carbodiimiden und/oder oligomeren Polycarbodiimiden der Formel (I) als Stabilisator gegen den hydrolytischen Abbau von Polyurethanen.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 8216

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CLS)
D, A	EP-A-0 460 481 (BAYER AG) * Anspruch 1 *---	9	C07C267/00 C07C275/40 C07C271/20
D, A	US-A-2 941 983 (K.C. SMELTZ) * Anspruch 1; Beispiel 7 *---	1, 6	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 5, no. 195 (C-83) (867) 11. Dezember 1981 & JP-A-56 118 053 (SHOWA DENKO K.K.) 16. September 1981 * Zusammenfassung *---	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CLS)			
C07C			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
BERLIN	15. September 1994	Kapteyn, H	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorie oder Grundzüge E : älteres Patentschicksal, das jedoch erst an oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, aber nicht unmittelbar Dokument	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.